Ueber die Absorption der Uranylsalze

Franz Jacob Paul Ernst Deussen

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Ueber die Absorption der Uransalze liegt eine Reihe von Untersuchungen vor.[1]) Um einige nicht erledigte Punkte sowie etliche Widersprüche, die sich in den unten angegebenen Arbeiten gezeigt haben, aufzuklären, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. E. Wiedemann einige Versuche angestellt. Dieselben verfolgten den doppelten Zweck:

1) die Lage der Absorptionsstreifen der Uranylsalze in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen und die Abhängigkeit der Lage von den Eigenschaften des Lösungsmittels festzustellen;

2) die Stärke der Absorption der Uranylsalze in verschiedenen Lösungsmitteln zu ermitteln und zu prüfen, ob sie wie nach den Versuchen von G. Katz bei vielen organischen Farbstoffen mit dem Lösungsmittel derselben sich verändert.[2])

Zur Untersuchung gelangten folgende Uranylsalze: Nitrat, Chlorid, Sulfat, Acetat und Oxalat. Alle Salze wurden auf Reinheit untersucht. Die benutzten Lösungsmittel sind bei den Versuchen unten angeführt.

Lage der Absorptionsstreifen.

Nach einigen orientirenden directen Beobachtungen mit dem Auge habe ich diese nur auf photographischem Wege aufgenommen und zwar aus folgenden Gründen:

Die Absorptionsstreifen der Uranylsalze beginnen im grünblauen Theile des Spectrums und reichen bis ins Ultraviolette; es ist für unser Auge daher sehr schwierig, ja fast unmöglich, geringe Verschiebungen in der Lage und Intensität der

---

1) Die hierher gehörige Literatur ist von den Herren W. Bochlendorff, Inaug.-Diss., Erlangen 1890 und O. Knoblauch, Wied. Ann. **43.** p. 738. 1891 zusammengestellt. Vgl. ferner Morton und Bolton, Chem. News **28.** p. 47 u. ff. 1873 und H. W. Vogel, Prakt. Spectralanal., II. Aufl. 1889.

2) G. J. Katz, Inaug.-Diss., Erlangen 1898.

Streifen mit Sicherheit festzustellen. Ausserdem gestattet die photographische Methode, auf derselben photographischen Platte mehrere Absorptionssprectren untereinander abzubilden, wodurch eine Vergleichung derselben wesentlich erleichtert wird. Die photographische Methode hat noch den Vortheil, dass sie frei ist von subjectiven Einflüssen.

Bemerkung. Um sicher zu sein, dass das von der chemischen Fabrik gelieferte Nitrat auch in jeder Beziehung völlig rein war, stellte ich dasselbe einmal selbst dar. Die Absorptionsspectren des gewonnenen Nitrats in Wasser, Alkohol u. a. m. unterschieden sich in nichts von denen des käuflichen Präparates. Bei der Darstellung des Nitrats unterstützte mich in liebenswürdigster Weise Hr. Dr. Stollberg-Erlangen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Apparat.

Der zu den Untersuchungen benutzte Spectralapparat ist von Herrn J. Acworth beschrieben.[1]) Linsen und Prisma bestanden aus Glas. An Stelle des Prismas wandte ich ein ebenes Gitter mit 14000 Linien auf den Zoll an, wenn eine grössere Dispersion im grünblauen und blauen Theile des Spectrums erwünscht war. Benutzt wurde das erste Spectrum. An Stelle des Oculars des Beobachtungsfernrohres wurde eine kleine photographische Camera mit Schiebecasette angeschraubt.[2])

Als Lichtquelle diente ein Auer-Welsbachbrenner. Eine biconvexe Linse von 34 cm Brennweite vereinigte seine Strahlen auf dem Spalte, wobei sorgfältig auf einen axialen Gang der Strahlen durch den ganzen Apparat geachtet wurde. Derselbe wurde in der bekannten Weise justirt und das Prisma auf das Minimum der Ablenkung für die D-Linie eingestellt. Bei Anwendung des Gitters wurde die Stellung des Beobachtungsfernrohres in passender Weise geändert.

Die genaue Einstellung des Apparates geschah durch eine Reihe photographischer Aufnahmen der Eder'schen Legirung bei allmählicher Verstellung der beiden Fernrohre und des Spaltes.[3])

1) J. Acworth, Wied. Ann. **42.** p. 371. 1890.

2) Vgl. J. Pauer, Inaug.-Diss., Erlangen 1897. p. 6.

3) Vgl. auch J. Pauer, l. c. p. 7.

Die Lösungen der Uranylsalze enthielten stets in gleichen Volumen gleiche bez. moleculare Gewichtsmengen desselben Salzes. Hergestellt wurden sie in bekannter Weise. Da sich bei einer Vergleichung der Absorption, z. B. einer wässerigen und alkoholischen Nitratlösung bald herausstellte, dass eine Identificirung der in beiden Lösungen auftretenden Streifen nicht ohne weiteres möglich war, so habe ich nicht nur Lösungen in den reinen Lösungsmitteln, sondern auch in den Gemischen derselben untersucht, deren Zusammensetzung je nach den Umständen verschieden gewählt wurde.

Die Absorptionsgefässe waren Glaströge mit planparallelen Glasplatten, die mit Hausenblase angekittet waren. Die Schichtdicke dieser Tröge lag zwischen 0,5 und 1,96 cm, durch eingeschobene Schulz'sche Körper konnte sie verringert werden. War ein Salz wenig löslich, so stellte ich 2 Tröge hintereinander.

Bei den photographischen Aufnahmen liess ich im verdunkelten Zimmer stets eine rothe Glühlampe brennen, was die Arbeit sehr erleichterte. Die Expositionszeit betrug 3 bis 5 Minuten.

Zu den Aufnahmen dienten Schleussner's Bromsilbergelatineplatten auf dünnem Spiegelglase ($3{,}8 \times 4{,}4$ cm). Die Entwickelung geschah mit einem alkalischen Pyrogallolentwickler; fixirt und gewaschen wurde wie gewöhnlich.

Bei der Bestimmung der Wellenlängen der Absorptionsstreifen diente zum Vergleiche das Spectrum des verticalen Funkens der sogen. Eder'schen Legirung. [1])

Zunächst setzte ich an die Stelle des Auerbrenners diese Funkenstrecke und machte von ihr mehrere Aufnahmen, um zu sehen, wie weit ich ins Ultraviolett mit dem benutzten Spectralapparate kam. Die so erhaltenen Emissionslinien werthete ich nach einer von Eder gegebenen Spectrumphotographie der Zn,- Cd,- Pb-Legirung aus. [2]) Ich fand, dass bei passender Einstellung des Beobachtungsfernrohres ich auf der Platte in einer Spectralregion von der Ausdehnung $\lambda = 508{,}4\ \mu\mu$ bis $\lambda = 357{,}3\ \mu\mu$ scharfe Bilder erhielt.

1) Vgl. J. Pauer, l. c. p. 6 u. 7.

2) J. M. Eder, Beiträge z. Spectralanalyse, Wien 1893. Tafel II, 11.

Bei den Untersuchungen photographirte ich zuerst das Funkenspectrum der Eder'schen Legirung. Darauf entfernte ich die Funkenstrecke und stellte die Auerlampe hin. Dann füllte ich eine gewisse Anzahl von Trögen mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten. In den ersten Trog goss ich z. B. die Lösung eines Salzes in Wasser, in den zweiten die in 80 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol, in den dritten die von 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol etc., in den letzten Trog kam die rein alkoholische Lösung. Jetzt brachte ich den ersten Trog vor den Spalt des Apparates und exponirte 3 bis 5 Minuten, ersetzte den ersten Trog durch den zweiten und exponirte wieder, u. s. f. bis zu dem letzten Troge mit der rein alkoholischen Lösung. Hierauf stellte ich den Auerbrenner beiseite, setzte dafür die Funkenstrecke hin und machte von ihr eine Aufnahme. Auf diese Weise befand sich über und unter den Absorptionsspectren je ein Funkenspectrum. Die belichtete photographische Platte wurde sofort entwickelt, fixirt, gewaschen und an der Luft getrocknet.

Zur Ermittelung der Lage der Absorptionsstreifen und deren Wellenlängen bezeichnete ich das Maximum eines jeden Streifs mit einem kleinen Punkte und legte die punktirte Platte so auf ein feinmaschiges Coordinatennetz, dass die Verlängerungen zwei sich entsprechender Eder'schen Linien mit einer der Ordinatenlinien zusammenfielen. So ergaben sich ohne weiteres die Lagen der einzelnen Absorptionsstreifen gegen die Linien der Eder'schen Legirung. Da nun auf Grund von Messungen an diesen Linien eine Curve gezeichnet war, welche die λ und ihre Lagen verknüpfte, so konnte die Wellenlänge der Absorptionsstreifen und Veränderungen in der Lage derselben bestimmt werden.

Beobachtungen.

Uranylnitrat: $UO_2(NO_3)_2 + 6\,Aq$.

Das Salz löst sich von allen Uranylsalzen am leichtesten in den verschiedenen Lösungsmitteln. Wie bei vielen anderen Nitraten, so ist hier mit wenigen Ausnahmen die Löslichkeit durch die Gegenwart einer OH-Gruppe oder einer dieser analogen im Lösungsmittel bedingt, wie es sich auch aus folgenden von mir angestellten Versuchen ergiebt.

Nitrat löst sich in:

Wasser	$= H-(OH)$	Essigester	$= CH_3CO-(OC_2H_5)$
Methylalkohol	$= CH_3-(OH)$	Amylenhydrat	$= C_5H_{11}-(OH)$
Aethylalkohol	$= C_2H_5-(OH)$	Amylnitrit	$= C_5H_{11}-(ONO)$
Gährungsamylalkohol	$= C_5H_{11}-(OH)$	Amylacetat	$= CH_3CO-(OC_5H_{11})$
Glycerin	$= C_3H_5-(OH)_3$	Phenol	$= C_6H_5-(OH)$
Aether	$= C_2H_5-(OC_2H_5)$	Aceton	$= \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{array} \right.$

Vollständig unlöslich ist das Nitrat in:

Schwefelkohlenstoff	$= CS_2$	Benzin	$= C_6H_{14}+C_7H_{16}$
Chloroform	$= CCl_3H$	Ligroin	$= C_7H_{16}+C_8H_{18}$
Benzol	$= C_6H_6$	Terpentinöl	$= C_{10}H_{16}$
Toluol	$= C_6H_5-CH_3$		

Die ätherische Lösung setzt selbst bei vollständigem Abschlusse von Licht an der Glaswandung ein weissliches dünnes Häutchen ab; es findet also eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels statt.

Phenol habe ich in der Löslichkeitstabelle nur deswegen angeführt, um zu zeigen, dass es bei Einführung einer OH-Gruppe in den Benzolkern die Löslichkeit des Nitrats bewirkt. Phenol habe ich zu meinen Untersuchungen nicht benutzen können, da das Uranylnitrat, sowie viele andere Nitrate an sich schon mit ihm eine violette Färbung geben.

Absorption in wässeriger Lösung.

Eine Nitratlösung in Wasser zeigte 10 Absorptionsstreifen, von denen drei die am meisten nach Roth gelegenen, in $^1/_1$- und $^1/_2$- äquimolecularen Lösungen bei einer Schichtdicke von 1,96 cm, die anderen sieben in $^1/_{10}$- und noch besser in $^1/_5$- molicularer Lösung bei einer Schichtdicke von 0,88 cm hervortraten. Die Wellenlängen des Maximums der einzelnen Absorptionsstreifen waren folgende:

λ = 1. 486 $\mu\mu$	λ = 5. 429 $\mu\mu$	λ = 8. 387 $\mu\mu$
2. 472	6. 415	9. 379
3. 454	7. 402	10. 369
4. 438		

Alle 10 Streifen hatten nahezu die gleiche Breite, die Intensität der ersten vier war bedeutend grösser als die der sechs letzten.

Die Lage der ersten sieben Streifen stimmt mit der von Oeffinger, Boehlendorff und Knoblauch angegebenen gut überein. Die Angaben Morton's und Bolton's weichen theilweise von derselben etwas ab. Sie sagen übrigens selbst[1]), dass ihre Beobachtungen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen.

Die drei zuletzt angeführten Streifen 8, 9 und 10 sind von keinem der Genannten gefunden worden, wohl weil sie zu weit nach dem Ultraviolett zu liegen.

Absorption in alkoholischer Lösung.

Diese Lösung zeigt ebenfalls 10 Absorptionsstreifen, von denen die drei am meisten nach Roth zu gelegenen in $^1/_1$- und $^1/_2$-äquimolecularen Lösungen sichtbar wurden; die anderen sieben erhielt ich am deutlichsten in $^1/_5$-molecularer Lösung bei einer Schichtdicke von 0,8 bis 0,9 cm. Die Wellenlängen ihres Maximums waren:

λ = 1. 484,5 $\mu\mu$ — λ = 5. 424 $\mu\mu$ — λ = 8. 384 $\mu\mu$
2. 468 — 6. 409 — 9. 375
3. 449 — 7. 399 — 10. 366
4. 436

Die Absorption war bedeutend grösser als bei einer wässerigen Lösung, das Aussehen der Streifen bei geeigneter Schichtdicke dasselbe, die Intensität der ersten vier wiederum grösser als die der letzten sechs.

Ein Vergleich der Zahlen für die Maxima der Streifen in alkoholischer und wässeriger Lösung ergab keine klaren Resultate. Ich habe daher die Absorption des Nitrats in Gemischen von Wasser und Alkohol untersucht, die p Volumprocente Alkohol enthielten. In der folgenden wie in allen entsprechenden späteren Tabellen bedeutet p die Volumenprocente des Lösungsmittels, das neben Wasser in dem Gemische enthalten ist.

Tabelle 1.

	Mischungslösungen							
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*
p. Vol.-Proc.	20 %	30 %	50 %	60 %	80 %	90 %	95 %	97 %

1) Morton u. Bolton, l. c. p. 73.

Die Lage der Absorptionsstreifen in diesen Gemischen ist folgende:

Mischung *a*.

λ = 1. 486 $\mu\mu$	λ = 5. 429,5 $\mu\mu$	λ = 8. 387,5 $\mu\mu$
2. 472	6. 415,5	9. 380
3. 454	7. 403	10. 370
4. 438,5		

Mischung *b*.

λ = 1. 486 $\mu\mu$	λ = 5. 429,5 $\mu\mu$	λ = 8. 387,5 $\mu\mu$
2. 472	6. 415,5	9. 380
3. 454	7. 403	10. 370
4. 438,5		

Mischung *c*.

λ = 1. 486,5 $\mu\mu$	λ = 5. 430 $\mu\mu$	λ = 8. 388 $\mu\mu$
2. 472,5	6. 416	9. 380,5
3. 454,5	7. 403,5	10. 371
4. 439		

Mischung *d*.

λ = 1. 486,5 $\mu\mu$	λ = 5. 430 $\mu\mu$	λ = 8. 388 $\mu\mu$
2. 472,5	6. 416	9. 380,5
3. 454,5	7. 403,5	10. 371
4. 439		

Mischung *e*.

λ = 1. 486 $\mu\mu$	λ = 5. 429 $\mu\mu$	λ = 8. 387 $\mu\mu$
2. 472	6. 415	9. 379
3. 454	7. 402	10. 369
4. 438		

Mischung *f*.

λ = 1. 486 $\mu\mu$	λ = 5. 428,5 $\mu\mu$	λ = 8. 386 $\mu\mu$
2. 471,5	6. 414,5	9. 378
3. 453	7. 401,5	10. 368
4. 437,5		

Mischung *g*.

λ = 1. 486 $\mu\mu$	λ = 5. 428,5 $\mu\mu$	λ = 8. 386 $\mu\mu$
2. 471,5	6. 414,5	9. 378
3. 453	7. 401,5	10. 368
4. 437,5		

Mischung *h*.

λ = 1. 486 $\mu\mu$	λ = 5. 428,5 $\mu\mu$	λ = 8. 386 $\mu\mu$
2. 471,5	6. 414	9. 377,5
3. 453	7. 401	10. 368
4. 437,5		

In der folgenden Tabelle sind nun die Lagen der Absorptionsstreifen in der wässerigen Lösung, in den Gemischen und der alkoholischen Lösung zusammengestellt.

Tabelle 2.

Absorptionsstreifen	Wasser	Gemische								Alkohol
		a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	
1	486	486	486	486,5	486,5	486	486	486	486	484,5
2	472	472	472	472,5	472,5	472	471,5	471,5	471,5	468
3	454	454	454	454,5	454,5	454	453	453	453	449
4	438	438,5	438,5	439	439	438	437,5	437,5	437,5	436
5	429	429,5	429,5	430	430	429	428,5	428,5	428,5	424
6	415	415,5	415,5	416	416	415	414,5	414,5	414	409
7	402	403	403	403,5	403,5	402	401,5	401,5	401	399
8	387	387,5	387,5	388	388	387	386	386	386	384
9	379	380	380	380,5	380,5	379	378	378	377,5	375
10	369	370	370	371	371	369	368	368	368	366

In den Lösungen *a* bis *c* verschieben sich die Streifen deutlich nach dem Roth gegenüber denen in wässeriger Lösung. Bei den ersten drei Streifen ist die Verschiebung am geringsten. Bei *d* besitzen die Streifen dieselbe Lage wie bei *c*. Bei zunehmendem Alkoholgehalte tritt an Stelle der Verschiebung nach dem Roth eine immer grösser werdende nach dem Violett ein, die am grössten bei einer alkoholischen Lösung ist.

Fig. 1.

Die zunächst eintretende Verschiebung nach dem Roth und die daran sich anschliessende nach dem Violett scheint sich nur aus chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem Salze erklären zu lassen, durch die eine Beeinflussung der absorbirenden Gruppe eintritt. Man könnte an die Bildung eines Alkoholates denken. Die Verschiebung der Streifen in dem angenommenen Alkoholate musste eine recht bedeutende sein, da der Theil des Alkohols, der nicht zur Bildung des Alkoholates verbraucht wird, nach den Versuchen eine Verrückung im entgegengesetzten Sinne bewirken würde.

Absorption in methylalkoholischen Lösungen.

Die Absorptionsspectren untersuchte ich in folgenden Lösungen:

Tabelle 3.

Lösungen	*a*	*b*	*c*
p.Vol.-Proc.	50% Methylalkohol	80% Methylalkohol	100% Methylalkohol

Auch hier fand ich zehn Absorptionsstreifen, deren Wellenlängen folgende waren:

a	λ = 1. 486	λ = 5. 429,5	λ = 8. 387,5
	2. 472	6. 415,5	9. 380
	3. 454	7. 403	10. 369
	4. 438,5		
b	λ = 1. 486	λ = 5. 429	λ = 8. 387
	2. 472	6. 415	9. 379
	3. 454	7. 402	10. 369
	4. 438		
c	λ = 1. 485	5. 424,0	8. 384
	2. 468	6. 409	9. 375
	3. 449	7. 400	10. 366
	4. 436		

Die Absorption in der rein methylalkoholischen Lösung war grösser als bei einer wässerigen, das Aussehen der Streifen aber das gleiche, die Intensität der ersten vier grösser als die der letzten sechs. Folgende Tabelle enthält die Messungen in Wasser und den methylalkoholischen Lösungen.

Tabelle 4.

Zahl der Absorptions-streifen	Wasser	methylalkoholische Lösungen		
		a	*b*	*c*
1	486	486	486	485
2	472	472	472	468
3	454	454	454	449
4	438	438,5	438	436
5	429	429,5	429	429,5
6	415	415,5	415	409
7	402	403	402	400
8	387	387,5	387	384
9	379	380	379	375
10	369	369	369	366

Bei der Lösung *a* tritt eine geringe Verschiebung der Streifen 4 bis 10 nach dem Roth im Vergleiche zu denen in wässeriger Lösung ein, bei *b* besitzen sie wieder dieselbe Lage wie in wässeriger Lösung; bei *c* tritt eine bedeutende Verrückung nach dem Violett auf. Es geht hier jedenfalls, wie beim Alkohol, eine Veränderung im Baue der absorbirenden Molecüle vor sich.

Absorption in acetonhaltigen Lösungen.

Die Absorptionsspectren untersuchte ich in folgenden Lösungen:

Tabelle 5.

Lösungen	*a*	*b*	*c*
p. Vol.-Proc.	50 % Aceton	50 % Aceton	100% Aceton

Auch hier fand ich zehn Absorptionsstreifen, deren Wellenlängen folgende waren:

a	λ = 1. 486 μμ	λ = 5. 429,5 μμ	λ = 8. 387,5 μμ
	2. 472	6. 415,5	9. 380
	3. 454	7. 403	10. 369,5
	4. 438,5		
b	λ = 1. 486	λ = 5. 429,5	λ = 8. 387
	2. 472	6. 415	9. 379
	3. 454	7. 402	10. 369
	4. 438		
c	λ = 1. 484,5	λ = 5. 424	λ = 8. 385,5
	2. 468	6. 409	9. 376
	3. 449	7. 399	10. 367
	4. 436		

Die Absorption in der rein acetonhaltigen Lösung *c* war grösser als bei der wässerigen. Das Aussehen der ersten drei Streifen bei *c* unterschied sich wesentlich von denen der bis jetzt angegebenen, es waren scharf abgegrenzte Streifen, die ein ganz charakteristisches Gepräge zeigten.

Folgende Tabelle enthält die Messungen in Wasser und den acetonhaltigen Lösungen bez. deren Gemischen.

Bei der Lösung *a* tritt, wie die Tabelle zeigt, wiederum eine geringe Verschiebung der Streifen 4 bis 10 nach dem Roth im Vergleiche zu denen in wässeriger Lösung ein, bei *b* besitzen sie dieselbe Lage wie in wässeriger Lösung; bei *c* tritt eine

bedeutende Verrückung aller zehn Streifen nach dem Violett auf. Auch hier geht jedenfalls, wie beim Alkohol, eine Veränderung im Baue der absorbirenden Molecüle vor sich.

Tabelle 6.

Zahl der Absorptions-streifen	Wässerige Lösung	Acetonhaltige Lösungen		
		a	*b*	*c*
1	486	486	486	484,5
2	472	472	472	468
3	454	454	454	449
4	438	438,5	438	436
5	429	429,5	429,5	424
6	415	415,5	415	409
7	402	403	402	399
8	387	387,5	387	385,5
9	379	380	379	376
10	369	369,5	369	367

Absorption in glycerinhaltigen Lösungen.

Folgende Tabelle giebt die angewandten Mischungslösungen an.

Tabelle 7.

Lösungen	*a*	*b*	*c*	*d*
p. Vol.-Proc.	50 % Glycerin	80 % Glycerin	90 % Glycerin	100 % Glycerin

Bei *a*, *b* und *c* fand ich zehn Absorptionsstreifen, bei *d* jedoch nur neun. Die Wellenlängen waren folgende:

a	$\lambda =$ 1. 486 $\mu\mu$	$\lambda =$ 5. 429,5 $\mu\mu$	$\lambda =$ 8. 387,5 $\mu\mu$
	2. 472	6. 416	9. 380
	3. 454,5	7. 402,5	10. 369,5
	4. 438,5		
b	$\lambda =$ 1. 486	$\lambda =$ 5. 429,5	$\lambda =$ 8. 387,5
	2. 472	6. 416	9. 380
	3. 454,5	7. 402,5	10. 369,5
	4. 438,5		
c	$\lambda =$ 1. 486,5	$\lambda =$ 5. 430	$\lambda =$ 8. 388
	2. 472,5	6. 416,5	9. 380,5
	3. 455	7. 403	10. 370
	4. 439		
d	$\lambda =$ 1. 487	$\lambda =$ 4. 435	$\lambda =$ 7. 391
	2. 473,5	5. 422	8. 382
	3. 452,5	6. 406	9. 371

Die beiden scharfen Streifen in Lösung *a* bei $\lambda = 454{,}5$ (454) und $\lambda = 438{,}5$ (439) scheinen in *b* und *c* ineinander zu verschmelzen, um ein einziges verwaschenes Absorptionsband zu bilden. Die ersten drei nach dem Roth gelegenen von den neun Streifen bei *d* erhielt ich in $^1/_2$-äquimolecularer Lösung, die anderen sechs zeigten sich am besten in $^1/_5$-molecularer bei einer Schichtdicke von 0,7 und 0,5 cm.

Folgende Tabelle enthält die Messungen in Wasser und den glycerinhaltigen Lösungen.

Tabelle 8.

Zahl der Absorptions-streifen	Wässerige Lösung	Glycerinhaltige Lösungen			
		a	*b*	*c*	*d*
1	486	486	486	486,5	487
2	472	472	472	472,5	473,5
3	454	454,5	454,5	455	452,5
4	438	438,5	438,5	439	435
5	429	429,5	429,5	430	422
6	415	416	416	416,5	406
7	402	402,5	402,5	403	391
8	387	387,5	387,5	388	382
9	379	380	380	380,5	371
10	369	369,5	369,5	370	—

Die nach den Photographieen entworfene Zeichnung (Fig. 2) wird diese eigenartige Verschiebung der Streifen am besten veranschaulichen.

Fig. 2.

Aus der obigen Tabelle und Figur erhellt, dass, währenddem die wässerigen Lösungen zehn Streifen zeigen, im Glycerin nur deren neun auftreten, dass ferner einer dieser Streifen, der dritte, nicht scharf, son-

dern verwaschen erscheint. Derselbe verwaschene Charakter tritt in sämmtlichen Gemischen aus Wasser und Glycerin bei dem dritten und vierten Streif auf. Alle scharfen Streifen dagegen verschieben sich beim Uebergange von der wässerigen zur Glycerinlösung vom Violett zum Roth. Wir haben volles Recht dazu, anzunehmen, dass der verwaschene dritte Streif des Glycerins, der auch bei Anwendung eines Gitters sich nicht in zwei zerlegen liess, dem dritten und vierten Streif im Wasser entspricht und dass hier keine anormalen Verschiebungen auftreten.[1])

Absorption in Amylalkohollösungen.

Da Amylalkohol in Wasser nicht löslich ist, so stellte ich mit Alkohol eine Zwischenlösung her.

Tabelle 9.

Lösungen	*a*	*b*
p. Vol.-Proc.	50% Amylalkohol	100% Amylalkohol

Es traten wiederum zehn Absorptionsstreifen auf, deren Wellenlängen folgende waren:

a	$\lambda =$ 1. 484,5 $\mu\mu$	$\lambda =$ 5. 424 $\mu\mu$	$\lambda =$ 8. 384 $\mu\mu$
	2. 468	6. 409	9. 375
	3. 449	7. 399	10. 366
	4. 436		
b	$\lambda =$ 1. 484,5	$\lambda =$ 5. 424	$\lambda =$ 8. 384
	2. 468	6. 409	9. 375
	3. 449	7. 399	10. 366
	4. 436		

Das Aussehen dieser Streifen war dasselbe wie bei einer alkoholischen Lösung. Discussion folgt weiter unten.

---

1) *Anm.* Wären die Zwischenlösungen nicht untersucht worden, so hätte es scheinen können, als ob ein Theil der Streifen sich beim Uebergange von wässeriger zur Glycerinlösung nach dem Roth, ein anderer nach dem Violett verschiebt, wie Morton und Bolton annahmen.

Absorption in essigesterhaltigen Lösungen.

Die Zusammensetzung der essigesterhaltigen Lösungen war die gleiche wie beim Amylalkohol. Zehn Absorptionsstreifen zeigten sich wieder. Die Wellenlängen waren folgende:

a	$\lambda =$ 1. 484,5 $\mu\mu$	$\lambda =$ 5. 424 $\mu\mu$	$\lambda =$ 8. 384 $\mu\mu$
	2. 468	6. 409	9. 375
	3. 449	7. 399	10. 366
	4. 436		
b	$\lambda =$ 1. 485	$\lambda =$ 5. 425	$\lambda =$ 8. 384,5
	2. 468,5	6. 409,5	9. 375,5
	3. 449,5	7. 399,5	10. 366,5
	4. 436,5		

Das Aussehen der Streifen bei *b* erinnerte an das der Streifen bei der Acetonlösung. Discussion folgt weiter unten.

Absorption in ätherischen Lösungen.

Die Zusammensetzung der ätherischen Lösungen war ebenfalls die gleiche wie beim Amylalkohol. Die Wellenlängen der zehn Absorptionsstreifen waren folgende:

a	$\lambda =$ 1. 484,5 $\mu\mu$	$\lambda =$ 5. 424 $\mu\mu$	$\lambda =$ 8. 384 $\mu\mu$
	2. 468	6. 409	9. 375
	3. 449	7. 399	10. 366
	4. 436		
b	$\lambda =$ 1. 485	$\lambda =$ 5. 425,5	$\lambda =$ 8. 385
	2. 468,5	6. 410	9. 376
	3. 449,5	7. 400	10. 367
	4. 437		

Das Aussehen der Streifen im Aether war dasselbe wie beim Alkohol.

Folgende Tabelle enthält die Lagen der Absorptionsstreifen in der wässerigen Lösung, in Amylalkohol-, essigesterhaltigen und ätherischen Lösungen.

Aus der Tabelle erhellt, dass eine Verschiebung aller Streifen nach dem Violett im Vergleiche zu denen in wässeriger Lösung stattgefunden hat. Bei den Lösungen IIa und IIb ist dieselbe grösser als bei IIIa, IIIb, IVa und IVb und grösser bei IIIb als bei IVb.

Tabelle 10.

Zahl der Absorptions-streifen	I Wässerige Lösung	II Amylalkohollösungen		III Essigesterlösungen		IV Aetherlösungen	
		a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
1	486	484,5	484,5	484,5	485	484,5	485
2	472	468	468	468	468,5	468	468,5
3	454	449	449	449	449,5	449	449,5
4	438	436	436	436	436,5	436	437
5	429	424	424	424	425	424	425,5
6	415	409	409	409	409,5	409	410
7	402	399	399	399	399,5	399	400
8	387	384	384	384	384,5	384	385
9	379	375	375	375	375,5	375	376
10	369	366	366	366	366,5	366	367

In Bezug auf die älteren[1]) Beobachtungen am Uranylnitrat ist folgendes zu bemerken. Morton und Bolton fanden bei den Untersuchungen des Nitrats eine grössere Verschiebung der Streifen nach dem Violett bei einer ätherischen und essigesterhaltigen Lösung als bei einer alkoholischen. Ich beobachtete eine geringere Verschiebung bei einer ätherischen und essigesterhaltigen Lösung. Abweichend von Hrn. H. W. Vogel, der angiebt, dass der Streif auf F ($\lambda = 486$) bei der wässerigen und alkoholischen Lösung dieselbe Lage behält, fand ich bei der letzteren eine zwar schwache, aber doch deutliche Verschiebung des Streifs. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dass ich eine grössere Dispersion benutzte als Hr. Vogel.

Chlorid: $UO_2Cl_2 + 1$ aq.

Das Chlorid löst sich in den meisten Lösungsmitteln etwas trübe. Ein geringer Zusatz von Salzsäure lässt die Trübung sofort verschwinden. Dass dieser Zusatz von Säure ohne Einfluss auf die Lage der Absorptionsstreifen ist, davon überzeugte ich mich durch Controlaufnahmen von Lösungen mit und ohne Säurezusatz.

Als Lösungsmittel benutzte ich nur Wasser, Alkohol, Glycerin.

1) Morton u. Bolton, l. c. p. 113; H. W. Vogel, l. c. p. 270.

Absorption in wässeriger Lösung.

Eine Chloridlösung in Wasser zeigte zehn Absorptionsstreifen, die am besten in $^1/_4$-äquimolecularen Lösungen bei einer Schichtdicke von 1,94 und 0,88 cm sichtbar wurden. Die Wellenlängen der Streifen waren folgende:

λ = 1. 490 μμ	λ = 5. 428,5 μμ	λ = 8. 392,5 μμ
2. 473,5	6. 414	9. 380
3. 458	7. 402,5	10. 371
4. 441		

Alle zehn Streifen hatten nahezu die gleiche Breite, die Intensität der ersten vier war bedeutend grösser als die der sechs letzten. Die Lage der ersten drei Streifen stimmt mit der von Oeffinger angegebenen gut überein; die Angaben Morton's und Bolton's differiren etwas von den meinigen. Die drei zuletzt angeführten Streifen sind von keinem der früher Genannten gefunden worden, wohl weil sie zu weit ins Ultraviolett reichen.

Das Aussehen der Streifen gleicht im grossen und ganzen demjenigen der Streifen der wässerigen Nitratlösung.

Absorption in alkoholischen Lösungen.

Folgende Tabelle enthält die Lösungen und Zwischenlösungen in Alkohol.

Tabelle 11.

Lösungen	*a*	*b*	*c*
p. Vol.-Proc.	50% Alkohol	70% Alkohol	100% Alkohol

Ich fand 10 Absorptionsstreifen mit den Wellenlängen:

a	λ = 1. 490 μμ	λ = 5. 429 μμ	λ = 8. 393,5 μμ
	2. 473,5	6. 414,5	9. 380,5
	3. 458,5	7. 403	10. 371,5
	4. 441,5		
b	λ = 1. 490,5	λ = 5. 429,5	λ = 8. 394,5
	2. 474	6. 415,5	9. 381,5
	3. 459	7. 404	10. 372,5
	4. 442		
c	λ = 1. 491	λ = 5. 430,5	λ = 8. 399
	2. 474,5	6. 420	9. 387
	3. 459,5	7. 408	10. 375
	4. 442,5		

Die Absorption stieg von der in Wasser bis zu derjenigen in reinem Alkohol.

Im Folgenden sind die Messungen in wässeriger Lösung und den Alkohollösungen zusammengestellt.

Tabelle 12.

Zahl der Absorptionsstreifen	Wasser	Alkohollösungen		
		a	*b*	*c*
1	490	490	490,5	491
2	473,5	473,5	474	474,5
3	458	458,5	459	459,5
4	441	441,5	442	442,5
5	428,5	429	429,5	430,5
6	414	414,5	415,5	420
7	402,5	403	404	408
8	393	393,5	394,5	399
9	380	380,5	381,5	387
10	371	371,5	372,5	385

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass die Streifen mit zunehmendem Alkoholgehalt sich nach dem Roth verschieben.

Absorption in Glycerinlösungen.

Ich stellte Lösungen in Glycerin und Mischungen mit Wasser her.

Tabelle 13.

Lösungen	*a*	*b*	*c*
p. Vol.-Proc.	50% Glycerin	90% Glycerin	100% Glycerin

Bei *a* und *b* fand ich 10 Absorptionsstreifen, bei *c* dagegen 11.

In nachstehender Tabelle sind die Lagen der einzelnen Streifen in diesen Lösungen und mit einer wässerigen Lösung zusammengestellt.

Folgende, nach den Photographieen entworfene Zeichnung giebt die Lagen der einzelnen Streifen wieder.

Tabelle 14.

Zahl der Absorptions-streifen	Wasser	Glycerinlösungen		
		a	*b*	*c*
1	490	490,5	491	492
2	473,5	474,0	474,5	475,5
3	458	458,5	459	460
4	441	442	442,5	451
5	428,5	429,5	430	441
6	414	415	415,5	428
7	402,5	403,5	404	417
8	493	494	494,5	403
9	380	381	381,5	394
10	371	372	372,5	381
11	—	—	—	371,5

Aus den Tabellen und der Figur ergeben sich ganz eigenartige Verschiebungen der Streifen mit einem veränderten Aussehen derselben. In Lösung *a* und *b* tritt zuerst im Vergleich zur wässerigen eine allgemeine Verrückung der Streifen nach dem Roth ein, wobei der dritte immer verschwommener und breiter wird; bei *c* hat sich dieser in zwei Streifen getheilt, unddieser neue Streif, jetzt der vierte, drängt sich wie ein Keil zwischen die anderen und verschiebt die drei nach links gelegenen weiter nach links, die anderen sieben nach rechts gelegenen dagegen im entgegengesetzten Sinne, sodass die letzteren fast dieselbe Lage einnahmen wie der 4., 5., 6., 7., 8., 9. und 10. Streif in wässeriger Lösung. Es geht hier jedenfalls ein intermolecularer Process vor sich.

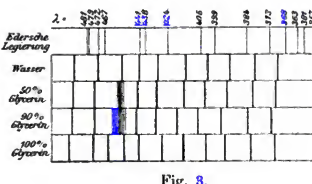


Fig. 8.

Sulfat: $UO_2SO_4 + 3Aq$.

Das Sulfat löst sich in Wasser, weniger in Alkohol und Glycerin.

Absorption in wässeriger Lösung.

Ich benutzte eine $^1/_{20}$- äquimoleculare Lösung bei einer Schichtdicke von 1,78 und 0,9 cm in Wasser. Es zeigten sich 8 Absorptionsstreifen, deren Wellenlängen folgende waren

λ = 1. 488,5 μμ	λ = 4. 441 μμ	λ = 7. 406 μμ
2. 472,5	5. 431	8. 395
3. 456	6. 418	

Die ersten vier waren ziemlich scharf begrenzte Streifen, deren Absorption grösser war als die vier letzten. Oeffinger und Boehlendorff beobachteten nur die ersten drei. Deren Angaben sind in befriedigender Uebereinstimmung mit den meinigen.

Absorption in Alkohollösungen.

Ich stellte $^1/_{30}$-äquimoleculare Lösungen in Alkohol und einem Gemische von Alkohol mit Wasser her.

Tabelle 15.

Lösungen p. Vol.-Proc.	*a* 50 % Alkohol	*b* 100 % Alkohol

Bei einer Schichtdicke von 1,94 und 1,7 cm zeigten sich 8 Absorptionsstreifen, deren Wellenlängen folgende waren:

a	λ = 1. 488,5 μμ	λ = 4. 441 μμ	λ = 7. 406 μμ
	2. 472,5	5. 431	8. 395,5
	3. 456	6. 418	
b	λ = 1. 489	λ = 4. 442	λ = 7. 407
	2. 473	5. 432	8. 396
	3. 456,5	6. 419	

Die Absorption bei *b* war grösser als in der wässerigen Lösung.

Absorption in Glycerinlösungen.

Ich wandte $^1/_{30}$-äquimoleculare Lösungen in Glycerin an.

Tabelle 16.

Lösungen p. Vol.-Proc.	*a* 50 % Glycerin	*b* 100 % Glycerin

Bei einer Schichtdicke von 1,78 cm fand ich ebenfalls 8 Streifen, deren Wellenlängen folgende waren:

a λ = 1. 488,5 $\mu\mu$ — λ = 4. 441 $\mu\mu$ — λ = 7. 407 $\mu\mu$
2. 472,5 — 5. 432 — 8. 396
3. 456 — 6. 419

b λ = 1. 489 — λ = 4. 443 — λ = 7. 409
2. 473 — 5. 434 — 8. 398
3. 457 — 6. 421

Die Absorption bei *b* war grösser als in der wässerigen Lösung.

Im Folgenden sind die Lagen der Streifen in wässeriger Lösung, den Alkohol- und Glycerinlösungen zusammengestellt.

Tabelle 17.

Zahl der Absorptions-streifen	Wasser	I. Akohol		II. Glycerin	
		a	*b*	*a*	*b*
1	488,5	488,5	489	488,5	489
2	472,5	472,5	473	472,5	473
3	456	456	456,5	456	457
4	441	441	442	441	443
5	431	431	432	432	434
6	418	418	419	419	421
7	406	406	407	407	409
8	395	395,5	396	396	398

Bei den Lösungen I*b* und II*b* tritt eine schwache, aber deutliche Verschiebung der Streifen nach dem Roth auf.

Acetat: $UO_2(CH_3COO)_2 + 2Aq$.

Das Acetat ist nur in Wasser und wenig in Glycerin löslich. Ich fügte zu jeder Lösung 1—2 Tropfen Eisessig, um die Absorptionsstreifen besser hervortreten zu lassen. Dieser Zusatz hatte auf die Lage derselben keinen Einfluss, wovon ich mich durch einen Controlversuch überzeugte.

Absorption in wässeriger Lösung.

Ich stellte eine $^1/_{25}$-äquimoleculare Lösung in Wasser her. Die Lösung ohne Zusatz von Eisessig besitzt eine be-

deutend intensivere Färbung als die mit Zusatz. Ich fand bei einer Schichtdicke von 3,7 und 1,94 cm 10 Absorptionsstreifen, deren Wellenlängen folgende waren:

λ = 1. 487,5 μμ	λ = 5. 431 μμ	λ = 8. 395 μμ
2. 473	6. 418	9. 386
3. 457,5	7. 406	10. 377
4. 442		

Die Lagen der ersten 7 Streifen sind in guter Uebereinstimmung mit den von Oeffinger, Morton und Bolton, Boehlendorff und Knoblauch angegebenen. Die letzten drei sind von keinem der Genannten beobachtet worden. Die Absorption der ersten 4 Streifen war grösser als die der anderen sechs.

Absorption in Glycerinlösungen.

Ich benutzte $^1/_{25}$-äquimoleculare Lösungen in Glycerin und einem Gemische aus Glycerin mit Wasser.

Tabelle 18.

Lösungen p. Vol.-Proc.	*a*	*b*
	50% Glycerin	100% Glycerin

Ich fand bei einer Schichtdicke von 1,94 und 0,94 cm 10 Absorptionsstreifen, deren Wellenlängen in folgender Tabelle zusammen mit denen in einer wässerigen angegeben sind.

Tabelle 19.

Zahl der Absorptions-streifen	Wasser	Glycerin	
		a	*b*
1	487,5	488	489,0
2	473	473,5	474,5
3	457,5	458	459
4	442	442,5	443,5
5	431	431,5	432,5
6	418	418,5	419,5
7	406	406,5	407,5
8	395	395,5	396,5
9	386	387,0	388
10	377	378	379

Die 10 Streifen werden sämmtlich durch Zusatz von Glycerin nach dem Roth verschoben. Die Absorption der reinen Glycerinlösung war grösser als bei der wässerigen.

Oxalat: $UO_2(COO)_2 + 3Aq$.

Das Oxalat ist nur wenig in Wasser und Glycerin löslich.

Absorption in wässeriger Lösung.

Ich benutzte eine $^1/_{50}$-äquimoleculare Lösung in Wasser. Es zeigten sich bei einer Schichtdicke von 3,74 cm 9 Absorptionsstreifen, deren Wellenlängen folgende waren:

λ = 1. 490 $\mu\mu$	λ = 4. 440 $\mu\mu$	λ = 7. 406 $\mu\mu$
2. 472,5	5. 429	8. 396
3. 454	6. 420	9. 384,5

Das Oxalat ist nur von Boehlendorff untersucht worden; seine Angaben stimmen gut mit den meinigen überein. Er beobachtete nur 7 Streifen. Die Absorption der ersten vier war grösser als die der anderen fünf.

Absorption in Glycerinlösungen.

Ich wandte $^1/_{50}$-äquimoleculare Lösungen in Glycerin und einem Gemische von Glycerin mit Wasser an.

Tabelle 20.

Lösungen	*a*	*b*
p. Vol.-Proc.	50 % Glycerin	100 % Glycerin

Bei einer Schichtdicke von 3,8 cm wurden ebenfalls 9 Absorptionsstreifen sichtbar, deren Wellenlängen folgende waren. Beigefügt sind noch die Lagen der Streifen in einer wässerigen Lösung.

Tabelle 21.

Zahl der Absorptionsstreifen	Wasser	Glycerin	
		a	*b*
1	490	490,5	491,5
2	472,5	473	474
3	454	454,5	455,5
4	440	440,5	441,5
5	429	429,5	430,5
6	420	420,5	421,5
7	406	406,5	407,5
8	396	396,5	397,5
9	384,5	385	386

Die Tabelle zeigt, dass die Streifen mit zunehmendem Glyceringehalt sich nach dem Roth verschieben. Die Absorption bei Lösung *b* war etwas grösser als bei der wässerigen.

Resultat.

Vergleicht man die Absorptionsspectren in verschiedenen Lösungsmitteln und sehen wir von dem speciellen Fall des Chlorids in Glycerin ab, so liegen die Absorptionsstreifen bei jedem folgenden Lösungsmittel in der Tabelle immer weiter nach dem Violett.

Nitrat	Chlorid	Sulfat	Acetat	Oxalat
Glycerin	Alkohol	Glycerin	Glycerin	Glycerin
Wasser	Wasser	Alkohol	Wasser	Wasser
Aether		Wasser		
Essigester				
Methylalkohol				
Aceton				
Alkohol				

Nach dieser Tabelle gilt die Kundt'sche bei den schwerer löslichen Salzen, bei den leichter löslichen dagegen nicht. Bei den letzteren ist weit eher eine chemische Beeinflussung anzunehmen.

Die obigen Versuche zeigen ebenso wie diejenigen von Katz[1]) an organischen Farbstoffen, dass die Wirkung eines Lösungsmittels auf die Absorptionserscheinungen eine doppelte ist, einmal wird die Lage der Absorptionsstreifen geändert

1) G. J. Katz, Inaug.-Diss., Erlangen 1898.

Anm. Nach einer Angabe in „Anorgan. Chem." von Roscoe-Schorlemer p. 620 stellte ich durch vorsichtiges Erhitzen einer alkoholischen Nitratlösung Uranylhydroxyd ($UO_2(OH_2) + 1$ Aq.) dar, dasselbe wusch ich solange mit Wasser aus, bis das Waschwasser keine Salpetersäurereaction mehr gab. Das so gewonnene Hydroxyd trocknete ich an der Luft bei ca. 15° C.; 0,75 g lösten sich in 100 ccm einer $^1/_5$-äquimolecularen Nitratlösung in Wasser. Beim Vergleiche des Absorptionsspectrums mit demjenigen einer $^1/_5$-molecularen Nitratlösung fand ich, dass der Zusatz des Uranylhydroxyds eine grössere Absorption hervorrief; eine Verschiebung des Absorptionsstreifens war nicht zu erkennen.

und zwar nicht in der von Kundt angenommenen eindeutigen Weise, zweitens wird der Absorptionscoefficient in weit höherem Maasse beeinflusst, als man bisher angenommen hat und zwar auch dann, wenn der Charakter des Absorptionsspectrums, wie bei den Uranylsalzen und den oben erwähnten organischen Verbindungen derselbe ist.

Photometrische Messungen von Absorptionsstreifen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Schon aus den photographischen Aufnahmen ergab sich, dass Lösungen der Uranylsalze in Wasser ein geringeres Absorptionsvermögen besitzen als in anderen Lösungsmitteln, sowie, dass eine wässerige Lösung des Uranylacetats bei Zusatz von Essigsäure schwächer absorbirt als ohne einen solchen. Um diese Erscheinung genauer zu untersuchen, habe ich eine Reihe von Messungen angestellt. Zu denselben benutzte ich

1. das Wolff'sche Colorimeter,
2. das Glan'sche Photometer.

1. Das Wolff'sche Colorimeter stammte aus dem optischen Institute von A. Krüss-Hamburg.[1]) Bei demselben wird die Helligkeit von Lichtstrahlen miteinander verglichen, die durch zwei verticale Flüssigkeitssäulen gegangen sind. Man macht die Helligkeiten dadurch gleich, dass man die Höhe der durchlaufenen Schichten entsprechend verändert.

Die wässerige Lösung von bestimmtem Procentgehalte füllte ich in die eine calibrirte Glasröhre bis zur Marke 100 ccm, in die andere die zu vergleichende Lösung von Alkohol, Glycerin u. s. w. von demselben Gehalte an Uransalz. Als Lichtquelle diente mir der Auerbrenner; Tageslicht zu benutzen, war wegen der noch zu besprechenden photochemischen Wirkungen von vornherein ausgeschlossen. Ein Versuch belehrte mich, dass die Benutzung von diffusem Tageslichte zu ganz falschen Ergebnissen führten musste. Denn aus einer alkoholischen Nitratlösung z. B. schied sich nicht gleich der schwarze Oxydulniederschlag aus, sondern die gelbe Farbe wurde allmählich dunkler, bis sie dann einen bräunlichgelben Ton annahm.

---

1) Vgl. G. u. H. Krüss, Colorimetrie u. quant. Spectralanalyse. p. 70. 1891.

Ich habe sowohl die Aenderung der Durchlässigkeit bei weissem Lichte als auch bei hellblauem Lichte untersucht. Das letztere wurde nach Landolt[1]) erhalten, indem ich das weisse Licht durch eine Lösung von sogenanntem Doppelgrün in Wasser gehen liess. Da die Absorption der Uranylsalze im blauen Theile gelegen ist, so sind die mit den Strahlenfiltern angestellten Versuche die charakteristischsten.

Ich untersuchte äquimoleculare Lösungen des Nitrats:

1. in Aceton, Alkohol, Methylalkohol und Glycerin; 2. in Wasser unter Zusatz von Weinsäure und Kalilauge.[2]) a) 1 ccm Weinsäurelösung + 1 ccm Kalilauge + 0,4 g Nitrat auf 100 ccm Wasser; b) 1 ccm Weinsäurelösung + 2 ccm Kalilauge + 2,0 g Nitrat auf 100 ccm Wasser. Als Vergleichslösung diente eine wässerige von entsprechendem Nitratgehalte.

In folgender Tabelle ist die Höhe der Flüssigkeitssäule bei den oben erwähnten Lösungen angegeben.

Lösungen	Spectralregion	
	weiss	hellblau
1. Nitrat in Aceton	34	33
„ „ Alkohol	24	21
„ „ Methylalkohol	12	10
„ „ Glycerin	11	9
2. Walden'sche Combination a)	26	23
„ „ b)	25	22

Die Nitratlösung in Glycerin zeigt demnach eine grössere Absorption als die in Methylalkohol, Alkohol und Aceton.

Die Weinsäure und Kalilauge enthaltenden Lösungen gaben ebenfalls eine sehr starke Absorption. Für das Acetat ergab sich, wenn man eine Acetatlösung mit Essigsäurezusatz als Vergleichslösung anwendet, eine Flüssigkeitssäule von 32 für weisses Licht, von 29 für hellblaues.

2. Während bei dem Wolff'schen Colorimeter die von grösseren Spectralbezirken durchgelassenen und in verschiede-

1) H. Landolt, Sitzungsbericht d. kgl. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 38. p. 4. 1894.

2) P. Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch., 30. Jahrgang Nr. 18. p. 2889.

nen Lösungsmitteln absorbirten Lichtmengen verglichen wurden, so liefern die folgenden Versuche mit dem Glan'schen Photometer die Absorptionscoefficienten für die einzelnen Spectraltheile.

Das Glan'sche Photometer[1]) wurde in der bekannten Weise geaicht. Ich zeichnete die Wellenlängencurve und bestimmte so für die verschiedenen Scalenabschnitte die entsprechenden Wellenlängen. Als Lichtquelle benutzte ich den Linnemannbrenner, der sich 20 cm vor dem Spalte des Apparates befand. In den Gang der Strahlen brachte ich noch eine matte Glasscheibe, um eine gleichmässige Beleuchtung der beiden Spalthälften zu erzielen. Die Messungen umfassten eine Spectralregion von $\lambda = 503$ bis $\lambda = 460$.

Ich untersuchte folgende Lösungen:

1. $^{1}/_{5}$-äquimoleculare Nitratlösung in Wasser, Alkohol und Glycerin; 2. $^{1}/_{100}$-äquimoleculare Acetatlösung mit und ohne Säurezusatz.

Die Schichtdicke des Troges war 1,94 cm, diejenige des eingeschobenen Schulz'schen Körpers 0,94 cm. Zur Bestimmung des Absorptionscoefficienten benutzte ich die Formel:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \cdot \frac{\log i/i'}{\log e}.^{2)}$$

Die Dicke ist in Centimetern ausgedrückt. In folgender Tabelle sind die Coefficienten für die einzelnen Spectralbezirke zusammengestellt.

Lösungen	Spectralbezirke in Wellenlängen			
	$\lambda = 503—498$	498—492	492—485	485—480
Nitrat in Wasser	—	—	0,023	0,017 [3])
„ „ Alkohol	—	—	0,054	0,065
„ „ Glycerin	0,045	0,079	0,121	0,163
Acetat mit Säurezusatz	—	—	0,0059	0,0083
„ ohne „	—	—	0,0308	0,0499

1) Beschrieben in E. Wiedemann's u. H. Ebert's Physikal. Prakticum. p. 338 u. 339. 1893.

2) l. c. p. 342.

3) Transparenzstelle.

Lösungen	Spectralbezirke in Wellenlängen			
	λ = 480—475	475—470	470—466	466—460
Nitrat in Wasser	0,031	0,045	—	—
„ „ Alkohol	0,083	0,13	—	—
„ „ Glycerin	0,202	0,257	0,288	0,34
Acetat mit Säurezusatz	0,020	0,022	0,035	0,051
„ ohne „	0,0594	0,070	0,079	—

Die Zahlen der obigen Tabelle, die nur den Gang der Erscheinung wiedergeben sollten, zeigen, dass die Zunahme der Absorption von der wässerigen zur alkoholischen und von dieser zur Glycerinlösung für alle Theile des Spectrums stattfindet und zwar, dass sie im ersten Falle auf etwa das Doppelte, im zweiten auf das Fünf- bis Zehnfache steigt. Eine entsprechende Herabsetzung der Absorption beobachtet man, wenn man zu einer Acetatlösung Essigsäure hinzusetzt.

Einwirkung des Lichtes auf die Uranylsalze.

Bei der Untersuchung der Absorptionsspectren der Uranylsalze können die photochemischen Wirkungen auf die Uranylsalze von Bedeutung sein.[1]) Um den Einfluss auf die Lage der Absorptionsstreifen zu prüfen, setzte ich folgende Lösungen dem diffusen Tageslicht aus.

1. Eine Nitratlösung in 94 proc. Alkohol.

Nachdem ich mit der $^{1}/_{10}$-äquimolecularen Lösung eine Aufnahme gemacht hatte, setzte ich sie in einem fest verschlossenen Reagenzglase dem diffusen Tageslicht aus. Die Lösung nahm nach kurzer Zeit eine tintenschwarze Färbung an. Nach anderthalbstündiger Belichtung filtrirte ich den schwarzen Niederschlag ab, der nach Eder's Angabe aus einem oxydulirten Nitrat bestehen soll. Er war so fein suspendirt, dass es mehrmaligen Aufgiessens auf das Filter bedurfte, ehe die resultirende Lösung klar durchlief. Diese zeigte

1) Vgl. Eder, Handb. der Photogr. 1. Heft 1—3. p. 68; ferner „Ueber chem. Wirkungen des farbigen Lichtes und die Photographie in natürlichen Farben". Wien p. 48. 1879.

die gleiche Färbung wie vorher. Das Absorptionsspectrum ergab eine geringe Verschiebung sämmtlicher Streifen nach dem Roth. Die Streifen bei $\lambda = 438$ und 429 waren etwas verschwommen.

Je wasserfreier übrigens der Alkohol war, um so langsamer und geringer ging die Zersetzung durch das Licht vor sich.

Stellt man eine solche durch Tageslicht zersetzte alkoholische Nitratlösung, ohne den Niederschlag vorher abfiltrirt zu haben, in das Halbdunkel eines Zimmers, so löst sich dieser Niederschlag im Verlaufe von zwei Tagen wieder klar auf. Die regenerirte Lösung zersetzt sich, dem Tageslicht wieder ausgesetzt, bedeutend schneller als vorher.

Bei längerer Belichtung nahm übrigens die Menge des Niederschlages nicht zu; sie blieb constant.

2. Eine Nitratlösung in Glycerin.

In der oben angedeuteten Weise belichtete ich eine $^1/_{10}$-äquimoleculare Nitratlösung in Glycerin. Sie nahm nach einiger Zeit einen gesättigteren Farbenton an. Nach fünf- bis sechsstündiger Belichtung bildet sich ein feiner schwarzer Niederschlag, der suspendirt blieb. Die nicht filtrirte Glycerinlösung besass eine grössere Absorption; eine geringe Verschiebung der Streifen nach dem Violett trat ein.

3. Eine Oxalatlösung in Wasser.

Eine $^1/_{100}$-äquimoleculare Oxalatlösung in Wasser setzte ich 10 Min. dem Tageslichte aus. Es trat ein rothbrauner Niederschlag[1]) ein, der abfiltrirt wurde. Vor der Belichtung beobachtete ich sieben ausgeprägte Streifen, nach der Belichtung ebenfalls sieben, doch verschwommen; auch die Absorption war geringer geworden. Nach weiterer zehnstündiger Belichtung zeigten sich nur noch zwei undeutliche Streifen in der Spectralregion $\lambda = 430—415$.

Einfluss von Wechselstrom auf die Absorption.

Auf einen kleinen Versuch möchte an dieser Stelle noch hinweisen, den ich gelegentlich machte, um zu prüfen, ob

1) H. Fay, Chem. Repertor. d. Chemiker-Zeitg. Nr. 11. 1897.

durch electrischen Wechselstrom das Absorptionsspectrum sich ändert.

Ich nahm eine 14 cm lange, an beiden Seiten offene Glasröhre, die einen Durchmesser von 6 cm hatte. Dieselbe konnte durch zwei planparallele Glasplatten wasserdicht verschlossen werden. Die Glasplatten wurden durch Gummibänder fest angepresst. In der Röhre befanden sich zwei Condensatorplatten aus Kupfer, die parallel zu einander in einer Entfernung von 3 mm standen. Die Platten waren 4 mm dick, 13 cm lang und 5 cm breit. Befestigt waren die Platten durch zwei Kupferstifte, die diametral in die Glasröhrenwandung eingeschmolzen waren und die dann mit einem Inductorium mittlerer Grösse verbunden werden konnten. Diese Glasröhre besass noch einen trichterförmigen Ansatz zum Einfüllen der zu untersuchenden Uransalzlösung oder irgend einer anderen zu absorbirenden Flüssigkeit. Die gefüllte Glasröhre wurde vor dem Spalte des Spectralapparates so aufgestellt, dass der 3 mm breite Zwischenraum der Condensatorplatten in seiner Längsrichtung mit der des Spaltes genau zusammenfiel. Die Kupferstifte wurden mit den Drähten des Inductoriums in Verbindung gesetzt. Die Intensität des Stromes und die Zahl der Wechsel in der Secunde wurden verschiedentlich geändert. Doch überschritt die Spannung kaum die Grösse von 2000 bis 3000 Volt. Ich benutzte zu dem Versuche eine Lösung von Uranyloxalat in Wasser. Eine sichtbare Veränderung im Charakter der Absorptionsstreifen trat nicht ein.

Resultate.

Die Versuche lehren:

1. Bei der Vergleichung der Absorptionsstreifen in den verschiedenen Lösungsmitteln genügt es in vielen Fällen nicht nur diese zu untersuchen, sondern man muss auch Lösungen in Gemischen verwenden.

2. Bei den leichter löslichen Uranylsalzen, beim Nitrat und Chlorid, ist die Kundt'sche Regel nicht gültig; dagegen gilt sie bei folgenden Lösungen: Nitrat in Glycerin und Chlorid in Alkohol. Bei den weniger löslichen Salzen, bei Sulfat, Acetat und Oxalat findet ausnahmslos eine Verschiebung der

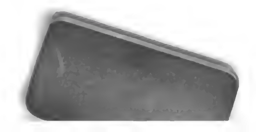
Streifen nach dem Roth statt. Diese Thatsache dürfte wohl in der geringen Löslichkeit der Salze begründet sein.

Für die mannichfache Unterstützung, welche mir bei der Ausführung dieser Arbeit im physikalischen Institute der Universität Erlangen von seiten meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. E. Wiedemann, zu Theil wurde, sage ich demselben an dieser Stelle meinen wärmsten Dank. Auch den Herren Privatdocenten Dr. G. C. Schmidt und. Dr. Th. H. Simon bin ich für die liebenswürdige Ertheilung von Rathschlägen und für das rege Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, sehr verpflichtet.

Curriculum vitae.

Ich, Franz Jacob Paul Ernst Deussen, bin geboren am 28. September 1868 zu Sagan in Schlesien, evangelisch, als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Julius Deussen und seiner Gattin Marie geb. Ackermann.

Ich besuchte die städtische Fürstenthumsschule und darauf das Gymnasium zu Sagan, erlernte die Pharmacie, bezog die Universität zu Berlin, um dem Studium der Pharmacie obzuliegen und dann die Universität zu Erlangen. Nach drei Semestern bestand ich das Staatsexamen und widmete mich darauf dem Studium der Physik bei Herrn Professor Dr. E. Wiedemann.

Während meines sechssemestrigen Studiums hörte ich Vorlesungen bei folgenden Herren: E. Fischer, Gabriel, Engler, Garcke, Thoms, O. Fischer, Beckmann, Reess, E. Wiedemann, Lenk, G. C. Schmidt und Th. H. Simon.

Allen diesen Herren sage ich auch an dieser Stelle für ihre liebevolle Anregung und Unterstützung nochmals meinen herzlichsten Dank.